

⑤

Int. Cl. 2:

G 01 N 33-18

G 01 N 7-16

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 62 773 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 62 773

⑫

Aktenzeichen: P 23 62 773.8

⑬

Anmeldetag: 17. 12. 73

⑭

Offenlegungstag: 19. 6. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉓

Bezeichnung:

Vorrichtung und Verfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch photochemische Oxidation

㉔

Anmelder:

Wölfel, Peter, Dipl.-Chem.; Sontheimer, Heinrich, Prof. Dr.;
7500 Karlsruhe

㉕

Erfinder:

Wölfel, Peter, Dipl.-Chem., 7500 Karlsruhe

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 6. 75 509 825/900

9/80

Patentanwalt
Dr. Michael Hann
63 Gießen
Ludwigstraße 67

HvK / D (611) 2362773
14. Dezember 1973

Professor Dr. Heinrich Sontheimer, Karlsruhe und Dipl.-Chem.
Peter Wölfel, Karlsruhe

VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON ORGANISCH
GEBUNDENEM KOHLENSTOFF IN WASSER DURCH PHOTOCHEMISCHE
OXIDATION

Diese Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch photochemische Oxidation.

Bei den bisher bekannten Geräten zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser erfolgt eine quantitative Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe zu Kohlendioxid. Diese Oxidation wird entweder durch thermische Verbrennung oder auf chemischem Weg in Form einer Naßoxidation durchgeführt. Das entstehende Kohlendioxid wird durch einen Sauerstoff- bzw. Luftstrom in einen angeschlossenen Infrarotspektrographen überführt und dort quantitativ gemessen oder mit einer chemischen Methode bestimmt.

Bei Verfahren, welche die organische Substanz bei 600 bis 900°C zu CO₂ verbrennen, wird die Probe entweder diskon-

509825/0900

tinuierlich in Mengen von 10 - 200 μ l eingespritzt oder kontinuierlich in die Verbrennungsapparatur eingetropt.

Die Leistungsfähigkeit der Einspritzmethode ist dadurch begrenzt, daß nur kleine Probemengen eingesetzt werden können und sich die Adsorptionsbedingungen für das CO_2 nach dem Einspritzvorgang durch den Wechsel von trockenem Sauerstoffstrom zum Wasserdampfhaltigen Gasgemisch an den Innenwänden der Apparatur ändern. Die Folge davon ist eine Adsorption von CO_2 - Spuren an den Innenwänden der Apparatur während der Trockenlaufzeiten und eine teilweise Verdrängung des adsorbierten CO_2 während der Messzeiten, wodurch das verdrängte CO_2 vom Gasstrom mitgenommen und im Analysator mitgemessen wird. Es wird somit ein Gehalt an organischen Stoffen in der Wasserprobe vorgetäuscht, der in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Außerdem muß bei der Einspritzmethode der anorganisch gebundene Kohlenstoff, wie er in allen natürlichen Wässern in Form von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} vorliegt, vor der eigentlichen Messung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in jeder Probe durch Ansäuern und Ausgasen des gebildeten CO_2 mit Luft oder einem anderen Gas entfernt werden. Dabei werden jedoch flüchtige organische Stoffe ebenfalls mit ausgetrieben, so daß sie der Messung verlorengehen.

Ein Teil dieser Schwierigkeiten lässt sich vermeiden, wenn man die Probe nicht einspritzt, sondern kontinuierlich zutropft. Hierdurch werden vor allem die Messgenauig-

509825/0900

keit und die Empfindlichkeit verbessert. Durch ein entsprechendes Zusatzgerät lässt sich dabei auch eine automatische Probendosierung erreichen.

Die Leistungsfähigkeit der mit thermischer Verbrennung arbeitenden Apparaturen wird aber durch folgende Faktoren begrenzt:

1. Es lässt sich nur eine bestimmte Wassermenge pro Zeiteinheit verdampfen, da sonst die Druckstöße in der Apparatur beim Einspritzverfahren zu groß werden bzw. der Verbrennungsteil bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise zu stark abgekühlt wird und die Verbrennung infolgedessen nur unvollständig verläuft. Dadurch wird eine untere Erfassungsgrenze festgelegt.
2. Die Analyse stark saurer Wässer ist nicht möglich, weil anorganische Säuren bei 600 - 900°C teilweise zersetzt werden. Die Zersetzungsprodukte führen zu aggressiven Nebeln, welche die Küvetten des Infrarotanalysators verunreinigen und nach einiger Zeit unbrauchbar machen.
3. Die in natürlichen Wässern enthaltenen anorganischen Salze verbleiben im Verbrennungsteil. Das kann aufwendige Reinigungen bzw. eine Erneuerung des Verbrennungsteils der Apparatur zur Folge haben. Sublimationsfähige Salze, wie z.B. Ammoniumverbindungen führen zu Ablagerungen hinter dem Verbrennungsteil der Apparatur.

509825/0900

4. Bei allen thermischen, insbesondere jedoch bei den kontinuierlich arbeitenden Verfahren ist die "Anfahrzeit" der Apparatur unverhältnismäßig lang. Das bedeutet, daß es sich kaum lohnt, die Anlage wegen 5 oder 10 Proben in Gang zu setzen. Wenn nur wenige Proben pro Tag anfallen, erschwert dieser Umstand die Verwendung solcher Messverfahren.

Die Verfahren, bei denen die organische Substanz auf chemischem Wege zu CO_2 oxidiert wird und bei denen als Oxidationsmittel hauptsächlich Kaliumdichromat oder Peroxodisulfate mit entsprechenden Katalysatoren verwendet werden, haben gegenüber den thermischen den Vorteil, daß sich im Reaktionsteil der Apparatur keine anorganischen Salze ablagern können, weil für jede Probe eine frische Oxidationslösung verwendet wird. Von Nachteil ist es jedoch, daß die zur Nassoxidation verwendeten Chemikalien oft nur schwer absolut frei von organischen Substanzen herzustellen sind. Dadurch, sowie durch die unvollständige Oxidation bei zu großer Verdünnung ergibt sich auch bei diesen Verfahren eine untere Nachweisgrenze, welche die Erfassung sehr niedriger Konzentrationen unmöglich macht.

Aufgabe dieser Erfindung ist die Schaffung einer Vorrichtung und eines Verfahrens mit deren Hilfe einerseits die beschriebenen Nachteile der genannten Verfahren ver-

509825/0900

mieden und andererseits sowohl die Vorteile der thermischen Verbrennung, d.h. sauberes Arbeiten ohne aggressive Reagenzien und geringe Betriebskosten durch Wegfall teurer Chemikalien, als auch die Vorteile der chemischen Naßoxidation, d.h. geringe Zeit zum Anfahren der Apparatur und keine Bildung von anorganischen Ablagerungen im Reaktions- teil der Apparatur, erzielt werden sollen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch eine Vorrichtung und ein Verfahren gelöst, bei denen die Oxidation der im Wasser vorhandenen organischen Stoffe durch photochemische Oxidation unter Einfluß des UV-Lichts einer Quecksilberdampflampe erfolgt. Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Vorrichtung zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch Oxidation organischer Substanzen, welche gekennzeichnet ist durch ein Bestrahlungsgefäß mit einem Kühlmantel zur Aufnahme einer Wasserprobe, einer in diesem Gefäß im wesentlichen zentral angeordneten Quecksilberdampflampe, einer Öffnung zum Einführen der Wasserprobe in das Bestrahlungsgefäß, einem im unteren Teil des Bestrahlungsgefäßes angeordneten Frittenboden, Mitteln zur Einführung des Sauerstoffs in das Bestrahlungsgefäß unterhalb des Frittenbodens und Mitteln zur Abführung und Bestimmung des durch Oxidation der organischen Substanzen gebildeten Kohlendioxids.

Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch Oxidation organischer Substanzen, Austreibung und Bestimmung des ge-

509825/0900

bildeten Kohlendioxids in einem Gasanalysator, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die photochemische Oxidation durch Sauerstoff in einem Bestrahlungsgefäß unter Einwirkung von UV-Licht einer Quecksilberdampflampe erfolgt, wobei das entstandene Kohlendioxid ausgetrieben und in üblicher Weise bestimmt wird.

Der Aufbau und die Arbeitsweise der Vorrichtung und des Verfahrens gemäß der Erfindung werden anhand der Abbildungen eingehender erläutert.

Die Abbildung 1 zeigt die vollständige Vorrichtung gemäß der Erfindung.

Die Abbildungen 2 und 3 geben zwei zusätzliche Variationen dieser Vorrichtung wieder.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Vorrichtung gemäß der Erfindung, welche auch in dem Verfahren Verwendung findet, besteht aus einem Bestrahlungsgefäß 1, das mit einem Kühlmantel 2 umgeben ist. Dieser Kühlmantel wird ebenso wie ein derartiger, der bevorzugt für die Kühlung einer in diesem Gefäß 1 im wesentlichen zentral angeordneten Quecksilberdampflampe 7 vorgesehen ist, von Wasser durchströmt, welches mittels eines Thermostats auf einer Temperatur zwischen 30 und 50°C, vorzugsweise von etwa 40°C gehalten wird. Dadurch bleibt einerseits die Temperatur des Wasser im Reaktionsgefäß, die ohne

509825/0900

Thermostatisierung nach längerer Bestrahlungszeit bis zum Siedepunkt steigen würde, konstant, und andererseits wird der Brenner der Quecksilberdampf Lampe, vorzugsweise einer Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe, auf der für die UV-Lampe optimalen Arbeitstemperatur gehalten.

Durch den Ablasshahn 4 wird gelegentlich Wasser aus dem Bestrahlungsgefäß 1 abgelassen, weil dort der Wasserspiegel durch Zugabe von Proben ansteigen kann.

Das mit konzentrierter Phosphorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure vorzugsweise auf einen pH-Wert unterhalb von 4,5, besonders bevorzugt auf einem pH-Wert gleich oder kleiner als 2 eingestellte Wasser im Reaktionsgefäß wird kontinuierlich von Sauerstoff durchströmt, der durch den Frittenboden 3 in das Gefäß gelangt. Hierdurch ist eine ausreichende Durchmischung des Wassers mit Sauerstoff gewährleistet. Der Sauerstoff wird vorher durch Trockentürme mit Kieselgel 13 und Natronasbest 14 von Feuchtigkeit und Kohlendioxid befreit und mittels eines Nadelventils 15 und eines Strömungsmessers 16 auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit gebracht. Nachdem der Gasstrom das Wasser im Reaktionsgefäß wieder verlassen hat, gelangt er durch den Kühler 6 in den Rohrofen 8. Der Kühler 6 ist vorzugsweise mit Glasspiralen, Raschigringen oder ähnlichem Material gefüllt und hat die Aufgabe, die dem Gasstrom anhaftende Feuchtigkeit zu kondensieren. Der Kühler ist bevorzugt so angeordnet, daß das sich bildende Kondensat in die Apparatur zurückfließt. Der Rohrofen 8 ist mit einem Quarzrohr versehen, welches mit Quarzstücken gefüllt ist, auf die ein Platinkatalysator aufgebracht ist. Er hat einerseits die Aufgabe, das Ozon zu zerstören, welches durch Bestrahlung des Sauerstoffs entstanden ist und dient andererseits dazu, die flüchtigen organischen Stoffe vollständig zu CO_2 zu oxidieren.

509825/0900

Nachdem der Gasstrom den Rohrofen passiert hat, gelangt er durch eine Sicherheitswaschflasche 9 in die mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche 10. Hier wird dem Gas der letzte Rest der Feuchtigkeit entzogen, bevor es in einen Gasanalysator 11, bevorzugt in einen Infrarot-Gasanalysator gelangt.

Für die Durchführung einer Analyse führt man eine Wasserprobe beispielsweise mit einer Spritze bei ausgeschalteter UV-Lampe durch die Einspritzöffnung 5 ein. Dabei gelangt die Probe ohne Verzögerung in das stark saure, kohlenstofffreie Wasser des Bestrahlungsapparates, wo sie durch den Sauerstoffstrom von anorganischem Kohlendioxid befreit wird. Dieser Vorgang ist abgeschlossen, wenn der Schreiber des am Infrarot-Gasanalysators 11 angeschlossenen Kompensationsschreibers 12 auf der Null-Linie angelangt ist. Erst jetzt wird die UV-Lampe eingeschaltet. Durch die Einwirkung der UV-Strahlen in Gegenwart von Sauerstoff werden alle gelösten organischen Verbindungen oxidiert und als Kohlendioxid auf dem Schreiber 12 registriert. Hat der Schreiber wieder die Null-Linie erreicht, so sind sämtliche organische Stoffe oxidiert worden, und die UV-Lampe kann ausgeschaltet werden.

Während der Oxidation hat der Infrarot-Gasanalysator 11 kontinuierlich die zu jedem Zeitpunkt im Trägergas, z.B. im Sauerstoff, vorliegende Konzentration an Kohlendioxid analysiert, so daß auf dem angeschlossenen Schreiber 12 eine Kurve erscheint, deren Fläche direkt proportional der aus dem Kohlenstoff der Proben entstandenen CO_2 -Menge ist. Verwendet man einen Schreiber mit Integrator, so gibt dieser besagte Fläche unter der Kurve in Skalenteilen an. In Ver-

509825/0900

bindung mit einer Eichkurve, die man sich beispielsweise durch Oxidation einer Oxalsäurelösung bekannten Kohlenstoffgehaltes hergestellt hat, lässt sich der Gehalt an organischem Kohlenstoff ermitteln. Die Eichung kann auch direkt über die Kohlendioxidmessung erfolgen.

Die pro Analyse aufzuwendende Zeit lässt sich verkürzen, wenn man die Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs nicht erst im Bestrahlungsgefäß, sondern in bekannter Weise schon vorher durchführt. Hierzu wird die Probe mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert unterhalb von 4,5 angesäuert und ca. 15 bis 20 Minuten begast, bis sie frei von Kohlendioxid ist. Die Begasung kann sowohl mit Sauerstoff als auch mit Luft durchgeführt werden.

Diese Luftbehandlung lässt sich allerdings nicht anwenden, wenn das zu untersuchende Wasser flüchtige organische Verbindungen enthält, da diese beim Begasen zusammen mit dem Kohlendioxid aus anorganisch gebundenem Kohlenstoff entfernt werden. Will man die flüchtigen organischen Verbindungen neben nicht-flüchtigen und anorganisch gebundenem Kohlenstoff mitbestimmen, muss man von jeder Probe eine dreifache Kohlenstoffbestimmung durchführen. Dazu wird bei ausgeschalteter Lampe eine Probe eingespritzt. Durch den Gasstrom werden das CO_2 aus anorganisch gebundenem Kohlenstoff und die flüchtigen organischen Stoffe ausgetrieben. Beim Passieren des Rohrofens werden die flüchtigen organischen Stoffe zu CO_2 oxidiert. Auf diese Weise erhält man die Summe aus CO_2 des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs und CO_2 der flüchtigen organischen Stoffe. Ist der Schreiber auf der Nulllinie angelangt, wird die UV-Lampe eingeschaltet, und die nicht-flüchtigen organischen Verbindungen werden im Gefäß 1 in Gegenwart von Sauerstoff zu CO_2 oxidiert.

509825/0900

Man erhält so den Kohlenstoffgehalt der gelösten, nicht-flüchtigen organischen Substanzen sowie die Summe aus dem Kohlenstoffgehalt der flüchtigen organischen Substanzen und anorganisch gebundenem Kohlenstoff.

Durch eine weitere Bestimmung wird das CO_2 des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs extra ermittelt. Im Gegensatz zur ersten Doppel-Bestimmung wird der Gasstrom jetzt nicht direkt vom Gefäß 1 zum Kühler 6 und weiter zum Rohrofen 8 geführt, sondern, wie aus Abb. 2 ersichtlich, mittels eines Dreivegehahns 17, durch ein Belüftungsgefäß 18. In dieses Gefäß wird durch die Einspritzöffnung 20 eine Probe eingespritzt. Aus dem Tropftrichter 19 läßt man jetzt einige Tropfen konz. HCl zutropfen. Der mit anorganischen CO_2 und flüchtigen organischen Stoffen beladene Gasstrom gelangt unter Umgehung des Rohrofens 8 in das Infrarotmeßgerät, wo nur das anorganische CO_2 registriert wird. Subtrahiert man jetzt das anorganische CO_2 von der Summe aus anorganischen CO_2 und flüchtigen organischen Stoffen, die man durch die erste Doppelmessung erhalten hat, so erhält man den Kohlenstoffgehalt der flüchtigen organischen Stoffe.

Sollen die flüchtigen organischen Stoffe nicht gesondert bestimmt werden, so kann man bei der ersten Messung die Probe von Anfang an belichten. Man erhält dann die Summe des Kohlenstoffgehalts von flüchtigen und nicht-flüchtigen organischen Stoffen und anorganischen CO_2 . Subtraktion des anorganischen CO_2 aus der zweiten Bestimmung ergibt dann die Summe des Kohlenstoffgehalts von flüchtigen und nicht-flüchtigen organischen Substanzen.

509825/0900

Als Oxidationsmittel wird bei der Erfindung bevorzugt Sauerstoff aus einer handelsüblichen O_2 -Stahlflasche benutzt. Anstelle von Sauerstoff lassen sich jedoch auch sauerstoffhaltige Gasmischungen, insbesondere Luft verwenden, die mit einer entsprechenden Pumpe 21 in das Bestrahlungsgefäß 1 gepumpt wird, wobei zwischen Pumpe 21 und Trockenturm 13 ein Filter 22, vorzugsweise ein Aktivkohlefilter, geschaltet ist, um die organischen Luftverunreinigungen zurückzuhalten. In Abbildung 3 wird eine derartige Anordnung wiedergegeben.

Als UV-Lampe hat sich besonders eine Quecksilber-Niederdruckdampfampe bewährt, die eine Strahlung mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 185 \text{ nm}$ abgibt, wodurch eine schnell verlaufende, vollständige photochemische Oxidation bewirkt wird. Die UV-Lampe hat in der Regel eine Leistung von 100 Watt.

Entsprechend ihrer photochemischen Oxidierbarkeit werden unterschiedliche organische Substanzen verschieden schnell zu Kohlendioxid oxidiert. Dies gestattet, mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus dem zeitlichen Verlauf der CO_2 -Entstehung auch Aussagen über die Art der organischen Substanzen zu treffen. Durch Vergleichsmessungen mit bekannten Wässern wird dabei eine qualitative Aussage erhalten.

Die Erfindung ermöglicht eine fehlerfreie Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser unter Vermeidung der beschriebenen Mängel von sowohl der thermischen Verbrennung als auch der chemischen Naßoxidation.

509825/0900

Die Messempfindlichkeit liegt bei Verwendung eines handelsüblichen Gasanalysators mit einem Messbereich von 0 bis 30 ppm Kohlendioxid und eines Bestrahlungsgefäßes mit ca. 1 Liter Wasserinhalt bei 0,001 mg/l Kohlenstoff. Dadurch wird die Analyse von Proben möglich, deren Kohlenstoffgehalt bisher nicht mehr bestimmbar war. Vorteilhaft ist neben der hohen Empfindlichkeit insbesondere der unkomplizierte Aufbau der Apparatur und die schnelle Betriebsbereitschaft. Der Verzicht auf hohe Temperaturen und gefährliche Chemikalien bedingt ferner eine einfache Bedienung und eine geringe Reparaturanfälligkeit.

509825/0900

Bezugszeichenliste

1	Bestrahlungsgefäß
2	Kühlmantel
3	Frittenboden
4	Ablaßhahn
5	Einspritzöffnung
6	Kühler
7	Niederdruck-Quecksilberdampfampe
8	Rohrofen
9	Sicherheitswaschflasche
10	Waschflasche
11	Infrarot-Gasanalysator
12	Schreiber, Registriergerät
13	Kieselgel-Trockenturm
14	Natronasbest-Trockenturm
15	Nadelventil
16	Strömungsmesser
17	Dreiwegehahn
18	Belüftungsgefäß
19	Tropftrichter
20	Einspritzöffnung
21	Pumpe
22	Aktivkohlefilter

Patentansprüche

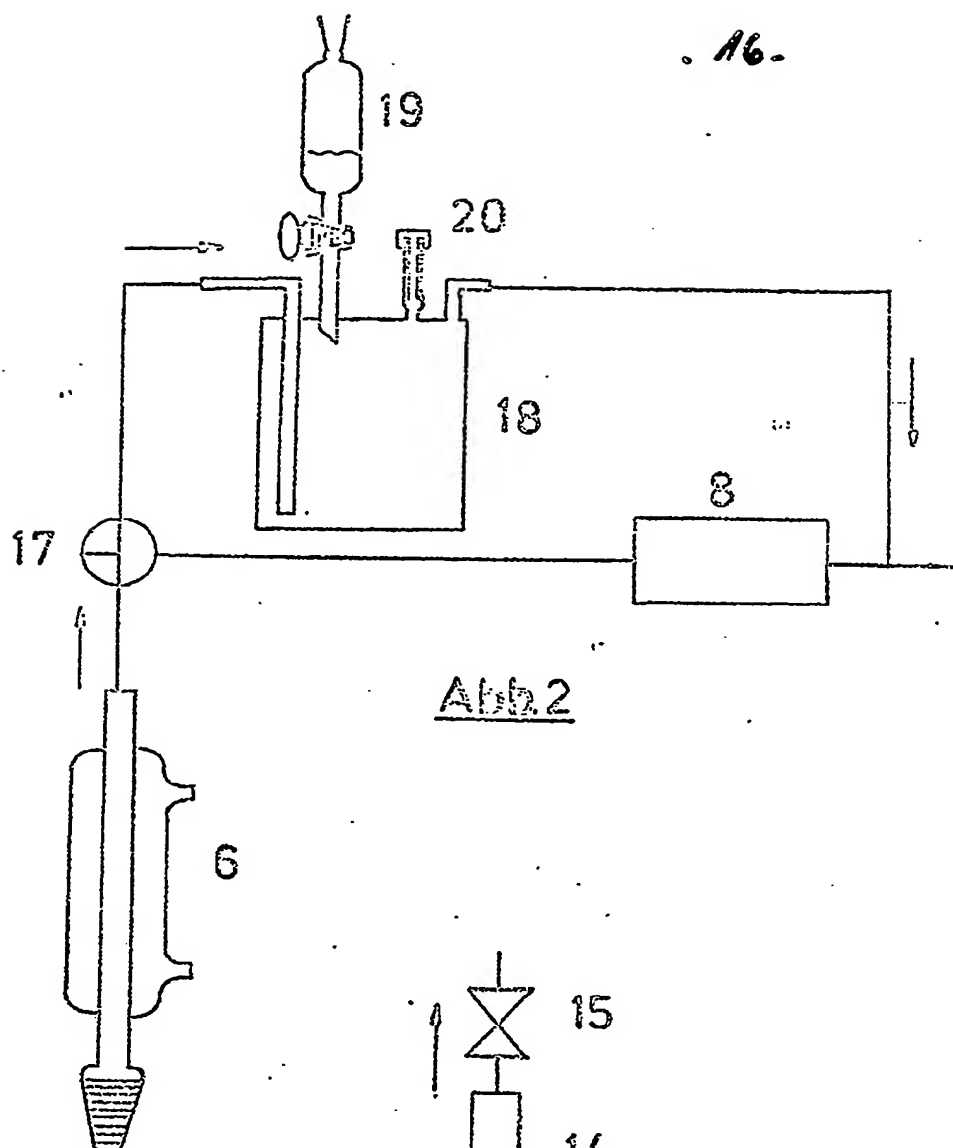
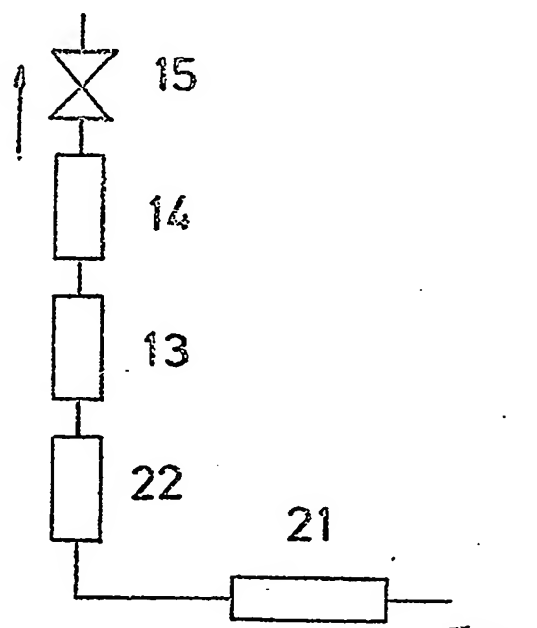
1. Vorrichtung zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch Oxidation organischer Substanzen mit Sauerstoff, g e k e n n z e i c h n e t durch ein Bestrahlungsgefäß (1) mit einem Kühlmantel (2), zur Aufnahme der Wasserprobe, einer in diesem Gefäß im wesentlichen zentral angeordneten Quecksilberdampflampe (7), einer Öffnung (5) zum Einführen der Wasserprobe in das Bestrahlungsgefäß, einem im unteren Teil des Bestrahlungsgefäßes angeordneten Frittenboden (3), Mitteln (13 - 16) zur Einführung des Sauerstoffs in das Bestrahlungsgefäß unterhalb des Frittenbodens und Mitteln (6 - 12) zur Abführung und Bestimmung des durch Oxidation der organischen Substanzen gebildeten Kohlendioxids.
2. Verfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser durch Oxidation organischer Substanzen, Austreibung und Bestimmung des gebildeten Kohlendioxids in einem Gasanalysator, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die photochemische Oxidation durch Sauerstoff in einem Bestrahlungsgefäß unter Einwirkung von UV-Licht einer Quecksilberdampflampe erfolgt, wobei das entstandene Kohlendioxid ausgetrieben und in üblicher Weise bestimmt wird.

509825/0900

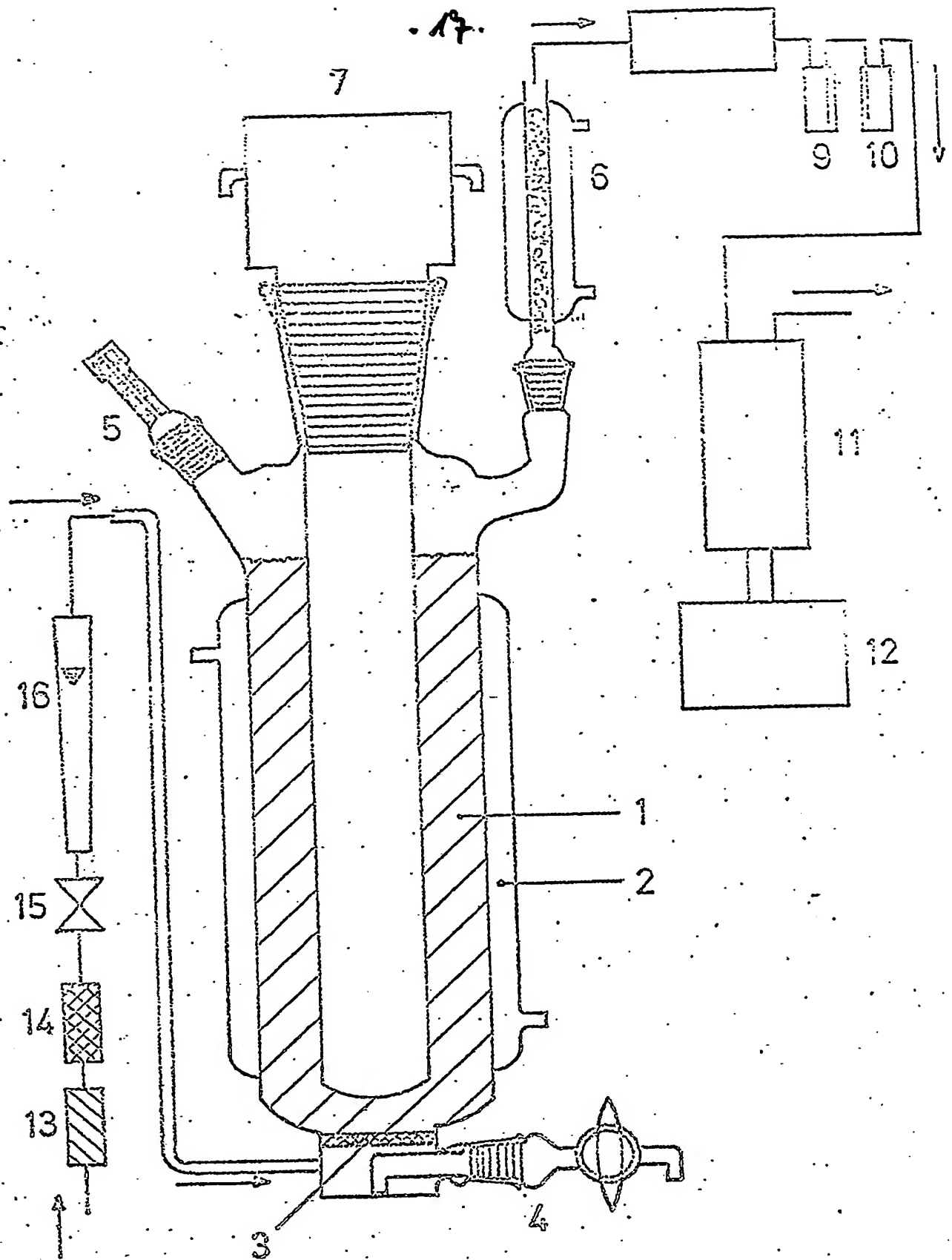
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe, die eine Strahlung mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 185 \text{ nm}$ abgibt, zur schnell verlaufenden, vollständigen photochemischen Oxidation verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die photochemische Oxidation bei Temperaturen zwischen 30 und 50°C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorhandensein von flüchtigen und nicht-flüchtigen organischen Substanzen sowie anorganisch gebundenem Kohlenstoff eine dreifache Bestimmung des Kohlenstoffs durchgeführt wird.

509825/0900

. 16.

Abb. 2Abb. 3

509825/0900



509625/0900

Abb.1

G01N

33-18

AT:17.12.1973

OT:19.06.1975

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.